

Symmetrisches β -Diphenyldinitroäthylen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung in gelben (dunkler gelb als die α -Verbindung), glänzenden Pyramiden erhalten. Dieselben schmelzen bei $105-107^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen derselben tritt von ca. 150° ab Zersetzung ein, erkennbar an der lebhaften Gasentwicklung.

0.1444 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.2248 g Sbst.: 20.2 ccm N (7° , 732 mm). — 0.3516 g bewirkten beim Auflösen in 15.50 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.44° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37, Mol.-Gew. 270.

Gef. » 61.99, » 3.97, » 10.49, » 258.

Das β -Diphenyldinitroäthylen ist in den üblichen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die α -Verbindung. Es wird von kaltem Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Aether leicht, von Benzol, Chloroform und Aceton spielend aufgenommen.

Beim Behandeln desselben mit Alkali, mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol treten die gleichen Erscheinungen auf, wie sie beim α -Isomeren geschildert wurden.

Auch ist es wie dieses unfähig, Brom zu addiren.

95. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben und über das symmetrische Diphenyldinitroäthan (Stilbendinitrit).

[Mitth. aus d. chem.-technol. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.]
(Eingeg. am 18. Februar 1901; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol und die hierbei stattfindende Bildung von Phenylnitroäthylen ist seit längerer Zeit bekannt¹⁾, wenn auch der Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen nur oberflächlich studirt ist.

Da mir das Studium des Diphenyldinitroäthans aus verschiedenen Gründen wünschenswerth erschien²⁾, suchte ich diese Verbindung zu gewinnen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben.

Ueber diese Reaction liegt bereits eine Angabe von Angeli³⁾ vor, die ich jedoch nicht bestätigen kann.

Leitet man in die ätherische Lösung von Stilben die rothbraunen Gase ein, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger

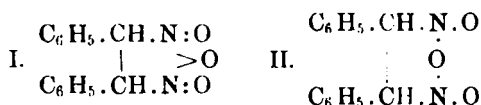
¹⁾ Priebis, Ann. d. Chem. 225, 319 [1884]; Sommer, diese Berichte 28, 1323, [1895].

²⁾ Man vergl. die folgende Abhandlung.

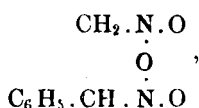
³⁾ Diese Berichte 26, Ref. 597 [1893].

Säure entwickeln, so scheiden sich in reichlicher Menge weisse Krystalle ab, welche bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_3$ zeigen.

Die Verbindung ist entstanden durch Addition von Stickstofftrioxyd an Stilben, demnach als Stilbennitrosit zu bezeichnen, und ihre Constitution kann einer von den beiden Formeln entsprechen:



Formel II mit der peroxyartigen Bindung der Sauerstoffatome ist die wahrscheinlichere. Sie ist derjenigen analog, welche Angeli¹⁾ für das α -Styrolnitrosit,



aufgestellt hat.

Von den Umwandlungen des Stilbennitrosites ist diejenige hervorzuheben, welche es beim Kochen mit Eisessig erleidet.

Ein Theil des Nitrosits zerfällt dabei unter Abgabe von Stickstofftrioxyd, und dieses führt den Rest des Nitrosits in *symm.* Diphenyldinitroäthan²⁾ (Schmp. 235—236° unter Zersetzung) über.



Von den chemischen Umwandlungen des *symm.* Diphenyldinitroäthans, die ich noch nicht erschöpfend studirt habe, sei nur die folgende angeführt:

Die Verbindung liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgendem Eindampfen der aus der Reactionsflüssigkeit isolirten Base mit Salzsäure das Chlorhydrat des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins³⁾.

Experimentelles.

Darstellung des Stilbennitrosites. In die gut gekühlte Lösung von 5 g Stilben in 150 ccm Aether leitet man bis zur Sättigung die Gase ein, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit

¹⁾ Gazz. chim. 23, II, 124 [1894].

²⁾ Da dasselbe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, lässt die Theorie 4 Isomere vorhersehen.

³⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

arseniger Säure entwickeln. Sofort scheidet sich das Nitrosit in weissen Krystallen ab. Nach zweistündigem Stehen der Flüssigkeit wird das Krystallmehl (durch Tuch) abfiltrirt, gut mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet, während man das Filtrat an einem kühlen Orte verdunsten lässt.

Die so erhaltene Verbindung (3.2 g) ist analysenrein und schmilzt, von 160° ab erweichend, bei 195—197° unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden¹⁾.

0.1452 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1960 g Sbst.: 18.7 ccm N (10°, 738 mm).

C₁₄H₁₂O₃N₂. Ber. C 65.63, H 4.69, N 10.94.

Gef. • 65.57, » 4.77, » 11.10.

Das Stilbennitrosit löst sich in der Kälte sehr schwer in Aether, Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Benzol und Chloroform. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es verändert.

Es zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem es beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine grüne Verbindung liefert, die sich in Wasser mit rother, in Alkali mit intensiv blauer Farbe löst.

Beim Erhitzen des Nitrosites für sich tritt Entwicklung von salpetriger Säure ein, und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

Aus dem ätherischen Filtrat vom Stilbennitrosit scheiden sich beim Verdunsten ca. 0.8 g Diphenyldinitroäthan ab. Besser lässt sich dasselbe gewinnen bei der

Zersetzung des Stilbennitrosits durch Kochen mit Eisessig.

2.7 g Stilbennitrosit wurden mit 60 ccm Eisessig so lange rückfliegend gekocht, bis Alles gelöst war (etwa 10 Minuten).

Es entwickelte sich salpetrige Säure, erkennbar am Geruch, an der rothbraunen Farbe der Gase und der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier.

Aus der heissen Eisessiglösung krystallisirten beim Erkalten 1.2 g α-Diphenyldinitroäthan in prächtigen weissen Nadeln.

¹⁾ A. Angeli giebt an (diese Berichte 26, Ref. 597 [1893]), aus Stilben und salpetriger Säure ein krystallisirtes Additionsproduct vom Schmp. 132° erhalten zu haben. Ich habe ein solches nicht beobachten können. Einmal erhielt ich, bei sofortigem Abfiltriren, ein Nitrosit, das nach vorhergehendem Erweichen bei ca. 180° unter Zersetzung schmolz; aus dem Filtrat von diesem schied sich nach einiger Zeit oben genanntes Nitrosit vom Zersetzungspunkt 195—197° ab. Es ist möglich, dass hier zwei isomere Verbindungen vorliegen, doch kann der geringe Unterschied in den unscharfen Schmelzpunkten kaum als genügende Stütze für eine derartige Annahme gelten.

Das Filtrat von denselben wurde mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit trübte sich milchig, während sich an den Wänden des Gefäßes eine geringe Menge von Krystallen ansetzte. Dieselben schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 145–146° und wurden vorläufig nicht weiter untersucht.

Die Trübung der Flüssigkeit rührte von Benzaldehyd her. Durch Schütteln mit Phenylhydrazin konnten 0.4 g Benzylidenphenylhydrazon isolirt werden.

*Symm. α-Diphenyldinitroäthan.*¹⁾

Das α-Diphenyldinitroäthan krystallisirt aus heissem Eisessig in seidenglänzenden, weissen Nadeln, die bei 235–236° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0.1204 g Sbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 11.5 ccm N (10°, 757 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. C 61.71, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.93, » 4.63, » 10.22.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Eisessig, Aether, Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Essigester, etwas leichter löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aceton.

Die Lösungen in Eisessig und in Alkohol, welche ursprünglich farblos oder nur schwach gelb sind, nehmen beim Erhitzen allmählich eine intensiv gelbe Farbe an. Vielleicht vollzieht sich beim Kochen eine Isomerisation des Diphenyldinitroäthans ähnlich derjenigen, wie sie Hantzsch und Schultze¹⁾ beim Phenylnitromethan nachgewiesen haben. Versuche, um dies festzustellen, sind bereits im Gange.

In kalter Kalilauge ist die Verbindung unlöslich. Bei schwachem Erwärmen mit Kalilauge erhält man eine gelb gefärbte Lösung, bei Steigerung der Temperatur tritt Zersetzung ein, und es macht sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

Beim Erwärmen der Substanz mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit. Giesst man dieselbe nach dem Verdünnen mit Wasser in überschüssiges Alkali, so erhält man eine violette bis braune Lösung.

¹⁾ Diese Berichte 29, 690, 2231 [1896].